

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

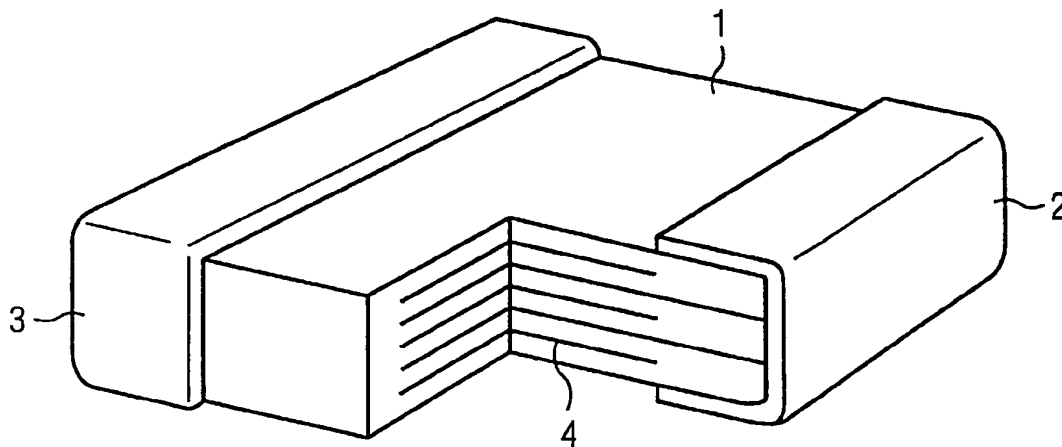
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/06184 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 35/462, H01G 4/12 (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FELTZ, Adalbert [DE/AT]; Burgegger Strasse 50, A-8530 Deutschlandsberg (AT). SEDLMAIER, Peter [AT/AT]; St. Lorenzen 3, A-9113 Ruden (AT).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01739 (74) Anwalt: EPPING HERMANN & FISCHER GBR; Postfach 12 10 26, 80034 München (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Mai 2001 (08.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, RU, UA, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 100 35 172.7 19. Juli 2000 (19.07.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): EPCOS AG [DE/DE]; St.-Martin-Strasse 53, 81541 München (DE). Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CERAMIC MASS AND A CAPACITOR PRODUCED USING A CERAMIC MASS

(54) Bezeichnung: KERAMIKMASSE UND KONDENSATOR MIT DER KERAMIKMASSE



(57) Abstract: The invention relates to a ceramic mass comprising a heterogeneous-phase ceramic. Said ceramic has m percent by weight of a phase consisting of  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  with a negative temperature coefficient of the dielectricity constant and  $100 - m$  percent by weight of a phase consisting of  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  with a positive temperature coefficient of the dielectricity constant, the following formula applying:  $50 < m < 70$ . The ceramic has an admixture of sintered-glass frit, which contains  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  and whose weight amounts to between 3 and 10 percent by weight of the ceramic. The invention also relates to a multi-layer capacitor produced using the ceramic mass. The advantage of said inventive ceramic mass is that it can be produced at a maximum calcination temperature of  $1180^\circ$  and that the temperature coefficient of the dielectricity constant can be minimised by an appropriate choice of the parameter m. In addition, the inventive ceramic mass can be sintered together with copper electrodes.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 02/06184 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Keramikmasse mit einer phasenheterogenen Keramik, aufweisend m Gewichtsprozent einer Phase aus  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  mit negativem Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante und 100 - m Gewichtsprozent einer Phase aus  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mit positivem Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante, wobei gilt:  $50 < m < 70$ , und mit einem Zusatz an Glasfritte, die  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  enthält und dessen Gewicht zwischen 3 und 10 Gewichtsprozent der Keramik beträgt. Ferner betrifft der Erfindung einen Vielschichtkondensator mit der Keramikmasse. Die erfindungsgemäße Keramikmasse hat den Vorteil, dass sie bereits bei einer Kalzinationstemperatur von maximal 1180 °C hergestellt werden kann und dass durch geeignete Wahl des Parameters m eine Minimierung des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante möglich ist. Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Keramikmasse zusammen mit Kupferelektroden sinterbar.

## Beschreibung

## Keramikmasse und Kondensator mit der Keramikmasse

- 5 Die Erfindung betrifft eine Keramikmasse mit einer Keramik und einer Glasfritte und einen Kondensator mit der Keramikmasse.

10 Es sind Keramikmassen bekannt, die als Dielektrikum für Vielschichtkondensatoren mit Metallelektroden verwendet werden. Als Elektrodenmaterial wird aus Kostengründen Kupfer bevorzugt. Bei der Verwendung von Kupfer als Elektrodenmaterial ist es allerdings notwendig, die Sintertemperatur der Keramikmasse unter die Schmelztemperatur des Kupfers zu reduzieren, da die Vielschichtkondensatoren durch gemeinsame Sinterung der Keramik mit den Elektroden hergestellt werden.

20 Es sind bereits technische Lösungen bekannt geworden, die die Gemeinsamsinterung einer Keramikmasse mit Cu-Elektroden unter reduzierenden Bedingungen gestatten, wobei die Sintertemperatur unter die Schmelztemperatur des Kupfers (1083°C) abgesenkt ist. Es werden dazu bestimmte Sinterhilfsmittel, vorzugsweise Zusätze von Glasfritten, angewendet, deren stoffliche Basis Bleioxid und/oder Wismutoxid enthaltende Systeme sind. Um die Oxidation des Kupfers während der Sinterung im Bereich von 1000 °C zu unterbinden, muß ein Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$  Pa angewendet werden. Zugleich darf ein unterer kritischer Grenzwert des Sauerstoffpartialdruck nicht unterschritten werden, da andernfalls die Keramik oder ein Bestandteil der bei der Herstellung zugesetzten Glasfritte der Reduktion unterliegt, was zwangsläufig zur Herabsetzung des Isolationswiderstandes und einer unzulässigen Erhöhung der dielektrischen Verluste führt. Zur Vermeidung einer lokalen Unterschreitung dieses unteren kritischen Grenzwertes muß 30 die Entkohlung der bei der Herstellung verwendeten Grünkörper vor dem Einsetzen der Sinterung vollständig realisiert sein.

In den Druckschriften EP 0 534 802 A1, US 5 264 403, US 5 304 521, US 5 350 721, US 5 479 140, US 5 493 262, US 5 488 019, US 5 485 132 werden Keramikmassen der Stoffsysteme  $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - (\text{SE})_2\text{O}_3$  beschrieben, in denen das Oxid der Seltenen Erdmetalle (SE) partiell durch  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ersetzt sein kann, und deren Sinterverdichtung teilweise bereits bei  $900^\circ\text{C}$  dadurch gelingt, daß Glasfrittenanteile, die  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$  oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  enthalten, oder auch Gläser des Systems  $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , zugesetzt sind. Dadurch wird eine Gemeinsamsinterung mit Ag-Elektroden an der Luft ermöglicht. Für eine Gemeinsamsinterung mit Kupfer-Elektroden unter Inertbedingungen, z. B. unter Stickstoffatmosphäre, erweisen sich die Systeme gegenüber einer partiellen Reduktion, die eine Herabsetzung des Isolationswiderstandes und Erhöhung der dielektrischen Verluste zur Folge hat, nicht als hinreichend stabil.

In den Druckschriften EP 0 534 801 A1, US 5 458 981 und US 5 292 694 werden gleichfalls  $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SE}_2\text{O}_3$  - Keramikmassen in Verbindung mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  enthaltenden Glaszusätzen zum Zweck der Gemeinsamsinterung mit Silberelektroden offenbart. Die Entkohlung unter Luftzutritt verhindert auch in diesen Fällen die Kombination mit Kupfer-Elektroden, so daß auf Silber oder Silber/Palladium-Legierungen als Elektrodenmaterial zurückgegriffen werden muß. Dem Vorteil einer kostengünstigen Anwendung von Silber-Elektroden steht der Nachteil der hohen Beweglichkeit von Silber, insbesondere bei hoher Temperatur, gegenüber, der zu Migrationseffekten und einer daraus resultierenden Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften führen kann.

30

Gemäß der Druckschrift DE 197 49 858 wird das für die Herstellung von COG-Kondensatoren und Mikrowellenresonatoren hoher Dielektrizitätskonstante (DK) genutzte Stoffsystem  $\text{BaO} - \text{PbO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y)_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  mit  $0,6 < x < 2,1$  und  $0 < y < 0,6$  für eine Sinterung bei Temperaturen  $< 1030^\circ\text{C}$  und damit für die Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden dadurch erschlossen,

35

daß Sinterhilfsmittel, vorzugsweise PbO-freie Glasfritten bestimmter Zusammensetzung, zugemischt werden und eine vollständige Entkohlung unter Stickstoff durch Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur unter Ausnutzung des aus der Erdölverarbeitung bekannten Steam-Reforming-Prozesses erreicht wird. Zu dieser technischen Lösung ist einschränkend anzumerken, daß die Stabilität der Keramik durch den PbO-Gehalt begrenzt ist, was eine besonders sorgfältige Entkohlung und die äußerst sorgfältige Vermeidung eines zu geringen Sauerstoffpartialdruckes erfordert. Die beiden Forderungen sind miteinander verknüpft, da insbesondere auch lokal die unzulässige Unterschreitung der kritischen Sauerstoffpartialdruckgrenze, verursacht durch geringfügige organische Restbestandteile, vermieden werden muß. Andernfalls bildet sich eine eutektische Pb/Cu - Legierung, die bei 954°C schmilzt, was dazu führt, daß die Elektroden auslaufen.

Um einen solchen Nachteil zu vermeiden, haben sich PbO- und Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freie Systeme als geeignet erwiesen. In der DE 198 41 487 A1 wurde das PbO-freie Stoffsystem BaO - Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen Ba<sub>6-x</sub>(Sm<sub>y</sub>Nd<sub>1-y</sub>)<sub>8+2x/3</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> für die Herstellung von COG-Kondensatoren und Mikrowellenresonatoren beschrieben, wobei ein Temperaturkoeffizient der Kapazität TKC < 30 ppm/K bzw. ein Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz TKV<sub>0</sub> < 10 ppm/K durch geeignete Wahl der Zusammensetzungsparameter x und y gezielt eingestellt und zugleich eine Sinterung bei Temperaturen < 1030°C und damit Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden erreicht wird, indem man eine Glasfritte geeigneter Zusammensetzung in entsprechender Menge zusetzt. Die Nutzung dieses Vorteils setzt voraus, daß die rhombische Bronze der betreffenden Zusammensetzung als homogene Phase vor der Sinterung vollständig gebildet wird, was die relativ hohe Umsetztemperatur von 1250°C bei der Kalzination der Mischung der Oxidrohstoffe BaCO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> erforderlich macht.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine für Kondensatoren geeignete Keramikmasse bereit zu stellen, die durch Kalzination bei einer Temperatur von höchstens 1240 °C aus den Oxidrohstoffen herstellbar ist. Ferner soll die Keramikmasse bei einer Temperatur < 1030 °C sinterbar sein und einen niedrigen Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante aufweisen.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß durch eine Keramikmasse nach Anspruch 1 erreicht. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung und ein Kondensator mit der erfindungsgemäßen Keramikmasse sind den weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung gibt eine Keramikmasse an, die eine phasenheterogene Keramik und einen additiven Zusatz an Glasfritte zur Keramik enthält. Die phasenheterogene Keramik weist m Gewichtsprozent einer ersten und 100 - m Gewichtsprozent einer zweiten Phase auf. Die erste Phase besteht aus  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  mit negativem Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante, während die zweite Phase aus  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mit positivem Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante besteht. Dabei gilt für den Mischungsparameter m:  $50 < m < 70$ . Die Glasfritte enthält Zinkoxid, Boroxid und Siliziumoxid und hat ein Gewicht, das zwischen 3 und 10 Gewichtsprozent der phasenheterogenen Keramik beträgt.

Neben den genannten Bestandteilen kann die Keramikmasse noch geringe Mengen weiterer üblicher Bestandteile enthalten, die die gewünschten Eigenschaften der Keramik nicht beeinträchtigen.

Die erfindungsgemäße Keramikmasse hat den Vorteil, daß die in ihr enthaltene phasenheterogene Keramik bereits bei einer Temperatur von 1180 °C durch Kalzination aus den Rohstoffen Bariumcarbonat, Neodymoxid und Titanoxid hergestellt werden kann. Durch die vergleichsweise niedrige Kalzinationstemperatur ist die erfindungsgemäße Keramikmasse mit einem geringen

Heizaufwand herstellbar. Die erfindungsgemäße Keramikmasse hat ferner den Vorteil, daß sie eine hohe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon > 50$  aufweist.

5 Darüber hinaus hat die erfindungsgemäße Keramikmasse den Vorteil, daß sie bei Temperaturen  $< 1030\text{ }^{\circ}\text{C}$  sinterbar ist, wodurch die Gemeinsamsinterung mit Kupferelektroden möglich wird.

10 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist die Glasfritte in der Keramikmasse folgende Zusammensetzung auf:  $(\text{ZnO})_{58,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{31,45}(\text{SiO}_2)_{10,05}$ .

15 Ferner gibt die Erfindung einen Kondensator an, bei dem die erfindungsgemäße Keramikmasse als Dielektrikum verwendet wird. Das Dielektrikum bildet einen Grundkörper, der auf zwei gegenüberliegenden Seiten je eine Kontaktschicht aufweist. Die Kontaktschichten sind mit im Inneren des Grundkörpers befindlichen, kammartig ineinandergreifenden Elektroden kontaktiert. Da die in dem Kondensator verwendete Keramikmasse weder Bleioxid noch Wismutoxid enthält, ist die Keramikmasse besonders stabil gegenüber reduzierend wirkenden Einflüssen, so daß der Kondensator den Vorteil einer langzeitstabilen Kapazität hat.

25 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des Kondensators bestehen die Elektroden aus Kupfer und sind zusammen mit der Keramikmasse gesintert. Kupfer hat den Vorteil, daß es billig zu beschaffen ist und eine hohe Leitfähigkeit aufweist. Dadurch ist der Kondensator in vorteilhafter Weise im Bereich hoher Frequenzen einsetzbar.

35 Der erfindungsgemäße Kondensator kann besonders vorteilhaft ausgestaltet sein, indem die Zusammensetzung der Keramik durch geeignete Wahl des Parameters  $m$  so eingestellt ist, daß der Temperaturkoeffizient der Kondensatorkapazität die Anforderungen der sogenannten "COG-Charakteristik" erfüllt. Die

"COG-Charakteristik" bedeutet, daß der Temperaturkoeffizient der Kapazität  $\Delta C/\Delta T$  eines COG-Kondensators im Temperaturintervall zwischen  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  kleiner ist als  $30\text{ ppm/K}$ . Da der Temperaturkoeffizient der Kondensatorkapazität im wesentlichen vom Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante der verwendeten Keramikmasse abhängt, kann durch geeignete Kompensation der Temperaturkoeffizienten der einzelnen Phasen der Keramik eine Minimierung des Temperaturkoeffizienten der Kondensatorkapazität erreicht werden.

Im Stoffsystem  $\text{BaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  kann die Verbindung  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , deren Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante  $\text{TK}\epsilon_1$  ca.  $-120\text{ ppm/K}$  beträgt, mit der Verbindung  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , die einen Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante  $\text{TK}\epsilon_2$  von ca.  $+200\text{ ppm/K}$  aufweist, unter Zugrundelegung der Mischungsregel  $\text{TK}\epsilon = v_1 \text{TK}\epsilon_1 + v_2 \text{TK}\epsilon_2$  zu einem heterogenen Phasengemisch kombiniert werden, das für den damit hergestellten Kondensator einen Temperaturkoeffizienten der Kapazität  $\text{TKC} = \text{TK}\epsilon + \alpha_L$  nahe Null ergibt. Dabei bezeichnet  $v_1$  den Volumenprozentgehalt der Komponenten und  $\alpha_L$  den Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Keramikmasse.

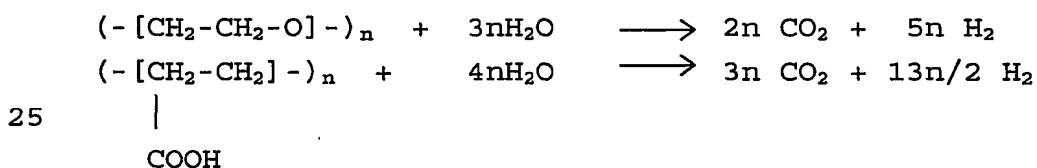
Die Sinterung bei Temperaturen  $< 1030^{\circ}\text{C}$ , die eine Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden ermöglicht, wird bei Anwendung einer Inertgasatmosphäre mit hinreichend niedrigem Sauerstoffpartialdruck dadurch erschlossen, daß der Keramik eine Glasfritte genannter Zusammensetzung als Sinterhilfsmittel, zugemischt ist.

Es ist weiterhin von Vorteil, daß auf Grund der Kenntnis der Zusammensetzungsabhängigkeit der  $\text{TKC}$  - Werte eine durch den Zusatz von Glasfritte bedingte Verschiebung des Temperaturkoeffizienten  $\text{TK}\epsilon$  nach positiven oder negativen Werten mittels einer gezielten Änderung der Zusammensetzung (Wahl des Parameterwertes  $m$ ) kompensiert werden kann.



Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die aus  
 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bestehende phasenheterogene Mischung  
 aus den Rohstoffen  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bereits bei einer Um-  
 satztemperatur von  $1180^\circ\text{C}$  durch Kalzination zugänglich ist  
 5 und daß die Sinterverdichtung nach der Zugabe eines Anteils  
 einer Glasfritte bei  $930^\circ\text{C}$  bis maximal  $1030^\circ\text{C}$  in Gegenwart  
 von Cu - Elektroden unter einem Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$   
 Pa durchführbar ist, ohne daß die für COG-Kondensatoren typi-  
 schen Eigenschaften infolge einer partiellen Reduktion eine  
 10 Beeinträchtigung erfahren.

Die vollständige Entkohlung der im Laufe des Herstellungsver-  
 fahrens erzeugten Grünkörper gelingt in einem Temperaturbe-  
 reich unterhalb des Einsetzens der Sinterverdichtung, indem  
 15 der aus der Petrochemie bekannte Prozeß des Abbaus von Koh-  
 lenwasserstoffen bzw. von davon abgeleiteten organischen Ver-  
 bindungen zu Kohlendioxid und Wasserstoff durch Einwirkung  
 von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur („Steamcracking“) auf  
 den Keramikprozeß übertragen wird. Zum Beispiel läßt sich aus  
 20 thermodynamischen Daten für den Abbau von Polyethylenglycol  
 oder Polyacrylsäure als Binder gemäß der Reaktion



eine geringfügig negative freie Enthalpie abschätzen, so daß  
 der Vorgang der Entkohlung der Grünkörper, der zur Vermeidung  
 30 einer Oxidation des Kupfers unter Stickstoff (Sauerstoffpar-  
 tialdruck  $< 10^{-2}$  Pa) vorgenommen werden muß, vollständig ab-  
 laufen kann.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispie-  
 35 len und der dazugehörigen Figur näher erläutert.

Die Figur zeigt beispielhaft einen erfindungsgemäßen Kondensator in teilweise geschnittener Ansicht.

Die Figur zeigt einen erfindungsgemäßen Kondensator mit einem  
5 Grundkörper 1, der auf zwei gegenüberliegenden Seiten je eine  
Kontaktschicht 2, 3 aufweist. Diese Kontaktschichten 2,3 können aus Kupfer-Einbrennpaste hergestellt sein. Der Grundkörper 1 besteht aus der erfindungsgemäßen Keramikmasse und bildet das Dielektrikum des Kondensators. Innerhalb des Grundkörpers 1 sind kammartig ineinander greifende Elektroden 4  
10 angeordnet, die in vorteilhafterweise aus Kupfer bestehen. Die erfindungsgemäße Keramikmasse ist so beschaffen, daß der Kondensator durch Gemeinsamsinterung der Keramikmasse mit den Kupfer-Elektroden durch Sintern hergestellt werden kann.

15

Im folgenden ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Keramikmasse und der in der Keramikmasse enthaltenen Keramik anhand verschiedener Ausführungsbeispiele beschrieben:

20 Durch Mischen der pulverförmigen Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  im entsprechenden Molverhältnis und Umsetzen der Mischung bei  $1180^\circ\text{C}$  werden die Verbindungen  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  als Gemisch erhalten, in dem sich der negative Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante der ersten Verbindung und der positive Temperaturkoeffizient der zweiten  
25 Verbindung unter Zugrundelegung der Mischungsregel  $\text{TK}_\varepsilon = v_1 \text{TK}_{\varepsilon_1} + v_2 \text{TK}_{\varepsilon_2}$  mit  $v_1, v_2$  als den Volumenprozenten der beiden Komponenten auf einen Wert nahe Null ergänzen. Auf Grund des Zusammenhangs  $\text{TK}_\varepsilon = -2 \text{TK}_{v_0} - 2 \alpha_L$  ist durch geeignete Wahl der Zusammensetzung ebenso eine Einstellung des  
30 Temperaturkoeffizienten der Mikrowellen-Resonanzfrequenz  $\text{TK}_{v_0}$  auf einen Wert nahe Null erreichbar, was die Anwendung als Mikrowellenresonator-Keramik ermöglicht.

35 Um die Gültigkeit der Mischungsregel zu überprüfen, wird das nach dem Umsatz erhaltene Gemenge zunächst ohne Glasfrittenzusatz einem Mahlprozeß unterworfen (mittlere Korngröße ca.

0,6  $\mu\text{m}$ ), die erhaltene feinkörnige Pulvermischung anschließend in ein Granulat überführt und letzteres durch Pressen zu scheibenförmigen Proben oder zu für Resonanzmessungen geeigneten zylinderförmigen Körpern verdichtet und diese anschließend bei 1350 bis 1380 °C 6 h lang auf 95 bis 97% der theoretisch möglichen maximalen Dichte gesintert. Nach einer solchen Vorgangsweise sind z. B. scheibenförmige Proben (S) mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Höhe von 0,6 mm bzw. zylinderförmige Proben (Z) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 6,4 mm zugänglich.

Die scheibenförmigen Proben sind durch Anlegen von Elektroden zur Messung der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , des Verlustwinkels  $\tan \delta$  bei einer Frequenz von 1 MHz und des Temperaturkoeffizienten TKC der Kapazität eines mit der Keramik gebildeten Kondensators geeignet. Die genannten Meßwerte sind in Tabelle 1 angeführt. Die zylinderförmigen Proben sind geeignet zur Messung des Gütefaktors  $QV_0$  und des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz  $TKV_0$  eines aus ihnen gebildeten Mikrowellen-Resonators, die beide in Tabelle 1 angegeben sind.

In Tabelle 1 sind die durch Sintern bei hoher Temperatur erhaltenen Keramikproben (S) und (Z) mit den Zusammensetzungen

- (1) 54,8 m-%  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /45,2 m-%  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- (2) 61,4 m-%  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /38,6 m-%  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- (3) 65,0 m-%  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /35,0 m-%  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

angegeben.

Die Masseprozent-Werte (m-%) ergeben sich aus den mit der Mischungsregel abgeschätzten Volumenprozentwerten  $v_1, v_2$  unter Verwendung der Dichte  $\rho_1 = 5,79 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  und  $\rho_2 = 6,05 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Die berechneten TKC - Werte (TKC ber.) sind nach der Mischungsregel  $TK\epsilon = \sum_i v_i TK\epsilon_i$  ( $i=1,2$ ) unter Verwendung von  $TK\epsilon_1 = -111 \text{ ppm/K}$  für  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

und  $TK\epsilon_2 = 217 \text{ ppm/K}$  für  $Nd_2Ti_2O_7$  mit der Annahme eines Ausdehnungskoeffizienten der Keramikproben  $\alpha_L = 8 \text{ ppm/K}$  gemäß  $TKC = TK\epsilon + \alpha_L$  erhalten worden. Die Temperaturen im Index der TKC - Werte geben das Intervall an, in dem der angegebene TKC - Wert ermittelt wurde.

Tabelle 1: Eigenschaften von Keramikproben der Zusammensetzung (1), (2) und (3)

Probe	$\epsilon$	(S) $\tan \delta$ (1 MHz)	(S) TKC [ppm/K]	$TKC_{+25/+125^\circ C}$ (ber.) [ppm/K]	(Z) $QV_0$ [THz]	(Z) $TKV_{0+25/+55^\circ C}$ [ppm/K]
(1)	-	$< 1 \times 10^{-3}$	$6,3_{-55/25^\circ C}$ $25_{25/125^\circ C}$	41	-	-
(2)	62	$0,2 \times 10^{-3}$	$-15_{-55/25^\circ C}$ $6_{45/125^\circ C}$	20,2	4,2 (bei 5,6 GHz)	+ 14
(3)	64	$0,2 \times 10^{-3}$	$-14_{-55/25^\circ C}$ $5_{45/125^\circ C}$	8,5	4,5 (bei 5,4 GHz)	+ 20

Die TKC - Werte sind mit einer Abweichung nach positiven Beträgen ausgewählt worden, um der durch den Zusatz an Glasfritte verursachten Absenkung auf diese Weise Rechnung zu tragen. Die Keramiken gewährleisten auf Grund der Abwesenheit von PbO eine erhöhte Stabilität gegenüber Reduktion bei der Sinterung unter Inertbedingungen, z. B. unter Stickstoffatmosphäre.

Gemeinsamsinterbarkeit mit Kupferelektroden wird erreicht, indem man das bei  $1180^\circ C$  aus den Oxidkomponenten hergestellte Phasengemisch der Verbindungen  $BaNd_2Ti_4O_{12}$  und  $Nd_2Ti_2O_7$  additiv mit 3 bis 10 Gewichtsprozent einer Glasfritte des Systems ZnO

-  $B_2O_3$  -  $SiO_2$ , vorzugsweise der bestimmten Zusammensetzung  $(ZnO)_{58,5} (B_2O_3)_{31,45} (SiO_2)_{10,05}$ , versetzt und die Mischung solange in wäßriger Suspension einem Mahlprozeß unterzieht, bis eine mittlere Korngröße von  $0,6 \mu m$  bei annähernd monomodaler Verteilung erreicht ist.

Der so erhaltene Schlicker wird nach Filtration und Trocknen unter Zugabe eines Preßhilfsmittels zu einem Granulat weiterverarbeitet, aus dem scheiben- oder zylinderförmige Grünkörper gepreßt werden, oder aber unmittelbar nach der Zugabe eines geeigneten organischen Bindersystems, zu Folien verarbeitet bzw. durch Sprühen in ein preßfähiges Granulat überführt.

Durch Aufbringen von Cu-Paste mittels Siebdruck wird die Folie mit einer für Kondensatoren bestimmter Kapazität und Bauform geeigneten Elektrodenstruktur versehen, so daß nach dem Stapeln, Laminieren und Cutten Grünteile erhalten werden, die der Entkohlung und Sinterung zugeführt werden können. In der Figur ist der Aufbau eines derartigen Vielschichtkondensators wiedergegeben.

Zur Entkohlung sind die Grünkörper in einem Ofen mit kontrollierter Atmosphäre einem Gasstrom von Reinststickstoff (2 bis 5 l/min, Rest-Sauerstoffpartialdruck  $< 10^{-2}$  Pa) ausgesetzt, dem zwischen 2 und 23 g Wasserdampf pro Stunde zudosiert werden. Zunächst wird auf  $400^\circ C$  aufgeheizt, 2 h gehalten, anschließend auf 680 bis  $750^\circ C$  gebracht, wobei die vollständige Entkohlung eine Reaktionszeit bis zu 6 h beansprucht. Anschließend wird die Wasserdampfzufuhr bis auf etwa 1 g/h zurückgenommen und bei 900 bis  $1000^\circ C$  die Sinterverdichtung durchgeführt.

Die Cu-Außenmetallisierung der Kondensatoren findet, der vorgeschriebenen Einbrennkurve der betreffenden Kupferpaste folgend, in einem gesonderten Prozeßschritt gleichfalls unter Reinststickstoff in Gegenwart von Wasserdampf statt, um eine

reduzierende Veränderung der Keramik durch in der Paste enthaltene Binderbestandteile zu vermeiden.

5 Zur Feststellung der dielektrischen Keramikeigenschaften erweisen sich mit Cu-Elektroden versehene scheibenförmige Proben S ( $\varnothing$  12-13 mm, Dicke 0,6-0,7 mm) als geeignet.

10 In Tabelle 2 sind Beispiele von Scheibenproben (S) der erfindungsgemäßen Keramikmassen und von Vielschichtkondensatoren (K) aufgeführt, die auf der Basis der Keramikmassen

- (1) 54,8 m-%  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /45,2 m-%  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- (2) 61,4 m-%  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /38,6 m-%  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- (3) 65,0 m-%  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /35,0 m-%  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- 15 (4) 68,0 m-%  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /32,0 m-%  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

mit jeweils einem additiven Zusatz von 6 Gewichtsprozent Glasfritte der Zusammensetzung  $(\text{ZnO})_{58,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{31,45}(\text{SiO}_2)_{10,05}$  erhalten wurden. Die Proben (S) und (K) sind im Ergebnis einer  
20 Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden hergestellt worden. Von den Vielschichtkondensatoren (K) wurden 24 Stück mit einer Kapazität von  $89 \pm 1$  pF hergestellt.

25 In der Tabelle 2 sind neben der jeweiligen Sintertemperatur  $T_{\text{sinter}}$  und der Sinterzeit  $t_{\text{sinter}}$  die relative Dichte  $\delta_{\text{rel}}$  in % bezogen auf die theoretisch maximal erreichbare Dichte als Maß für die Porosität der Proben, der Verlustwinkel  $\tan \delta$ , TKC und der Isolationswiderstand  $R_{\text{Is}}$  der Keramikproben angeben.

Tabelle 2: Eigenschaften von Keramikproben (S) und (K) auf der Basis der o.g. Keramikmassen (1)...(4)

Pro- be	T <sub>sinter</sub> /t <sub>sinter</sub>	ρ <sub>rel.</sub> [%]	ε	tan δ (1MHz)	TKC [ppm/K]	R <sub>IS</sub> [MΩ]
S(1)	1000 °C/1 h		46	0,4×10 <sup>-3</sup>	75 <sub>-55/+25°C</sub> 85 <sub>+25/125°C</sub>	>10 <sup>6</sup>
S(2)	975 °C/6 h	98	54	0,4×10 <sup>-3</sup>	6 <sub>-55/+25°C</sub> -5 <sub>+25/125°C</sub>	>10 <sup>6</sup>
S(2)	950 °C/6 h	94	51	0,6×10 <sup>-3</sup>	6 <sub>-55/+25°C</sub> -4 <sub>+25/125°C</sub>	>10 <sup>6</sup>
S(2)	930 °C/6 h	97	53	0,5×10 <sup>-3</sup>	7 <sub>-55/+25°C</sub> -2 <sub>+25/125°C</sub>	3×10 <sup>5</sup>
S(2)	1000 °C/1 h	97	46	0,4×10 <sup>-3</sup>	-10 <sub>-55/+25°C</sub> -10 <sub>+25/125°C</sub>	>10 <sup>6</sup>
S(3)	975 °C/6 h	96	58	0,6×10 <sup>-3</sup>	-13 <sub>-55/+25°C</sub> -11 <sub>+25/125°C</sub>	>10 <sup>6</sup>
S(3)	950 °C/6 h	98	55	0,6×10 <sup>-3</sup>	-6 <sub>-55/+25°C</sub> -15 <sub>+25/125°C</sub>	>10 <sup>6</sup>
S(3)	930 °C/6 h	97	55	0,4×10 <sup>-3</sup>	-15 <sub>-55/+25°C</sub> -36 <sub>+25/125°C</sub>	2×10 <sup>5</sup>
K(4)	1000 °C/3 h			0,4×10 <sup>-3</sup>	5 <sub>+25/+125°C</sub>	2×10 <sup>7</sup>

Die Proben S(2) und S(3) verdeutlichen, daß die Zumischung von 6% der Glasfritte zur Keramikmasse bereits ab 950°C eine hinreichende Sinterverdichtung in Gegenwart von Cu-Elektroden ermöglicht und die an eine COG-Kondensatorkeramik gestellten

5 Materialeigenschaften erfüllt werden.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die dargestellten Ausführungsbeispiele sondern wird in ihrer allgemeinsten Form durch Patentanspruch 1 definiert.



## Patentansprüche

## 1. Keramikmasse

- mit einer phasenheterogenen Keramik, aufweisend m Gewichtsprozent einer Phase aus  $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  mit negativem Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante und 100 - m Gewichtsprozent einer Phase aus  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mit positivem Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante, wobei gilt:

50 < m < 70, und

- mit einem Zusatz an Glasfritte, die  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  enthält und dessen Gewicht zwischen 3 und 10 Gewichtsprozent der Keramik beträgt.

## 2. Keramikmasse nach Anspruch 1,

bei der die Glasfritte die Zusammensetzung  $(\text{ZnO})_{58,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{31,45}(\text{SiO}_2)_{10,05}$  aufweist.

3. Kondensator mit einem Grundkörper (1) als Dielektrikum, der eine Keramikmasse gemäß Anspruch 1 oder 2 umfaßt und der auf zwei gegenüberliegenden Seiten je eine Kontaktschicht (2, 3) aufweist, die mit im Innern des Grundkörpers (1) befindlichen, kammartig ineinandergreifenden Elektroden (4) kontaktiert sind.

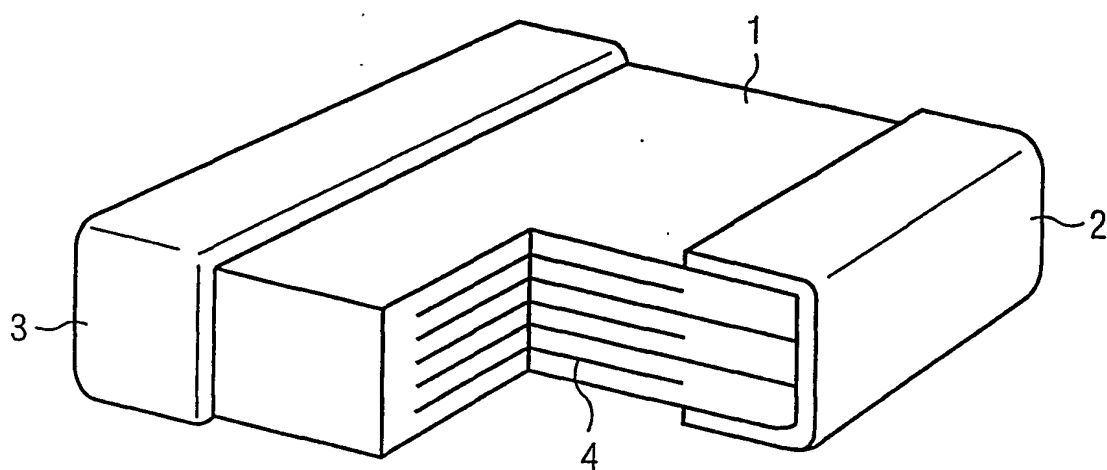
## 4. Kondensator nach Anspruch 3,

bei dem die Elektroden (4) aus Kupfer bestehen und zusammen mit der Keramikmasse gesintert sind.

## 5. Kondensator nach Anspruch 3 oder 4,

bei dem die Zusammensetzung der Keramik so gewählt ist, daß der Temperaturkoeffizient der Kondensatorkapazität im Temperaturintervall zwischen -55 °C und 125 °C kleiner ist als 30 ppm/Kelvin.

1/1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/01739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C04B35/462 H01G4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C04B H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 926 107 A (MURATA MANUFACTURING CO) 30 June 1999 (1999-06-30) paragraphs '0001!-'0014!; examples 89,90,103,104; table 6B ----	1-5
A	US 5 458 981 A (YANO SHINSUKE ET AL) 17 October 1995 (1995-10-17) cited in the application Proben 5 und 50 column 6, line 22-43; examples 1-3 ----	1-5
A	EP 0 534 802 A (NGK INSULATORS LTD) 31 March 1993 (1993-03-31) cited in the application example 7 -----	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2001

Date of mailing of the international search report

10/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/01739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0926107 A	30-06-1999	JP 11228222 A	24-08-1999
		US 6108192 A	22-08-2000
US 5458981 A	17-10-1995	JP 2613722 B	28-05-1997
		JP 6040767 A	15-02-1994
		DE 69212097 D	14-08-1996
		DE 69225450 D	18-06-1998
		DE 69225450 T	12-11-1998
		EP 0534801 A	31-03-1993
		EP 0534802 A	31-03-1993
		JP 2781501 B	30-07-1998
		JP 5319921 A	03-12-1993
		JP 2786977 B	13-08-1998
		JP 5319922 A	03-12-1993
		US 5304521 A	19-04-1994
		US 5350721 A	27-09-1994
		US 5488019 A	30-01-1996
		US 5479140 A	26-12-1995
		US 5485132 A	16-01-1996
		US 5493262 A	20-02-1996
		US 5264403 A	23-11-1993
		US 5292694 A	08-03-1994
EP 0534802 A	31-03-1993	JP 2781500 B	30-07-1998
		JP 5319920 A	03-12-1993
		JP 2781501 B	30-07-1998
		JP 5319921 A	03-12-1993
		JP 2786977 B	13-08-1998
		JP 5319922 A	03-12-1993
		DE 69212097 D	14-08-1996
		DE 69225450 D	18-06-1998
		DE 69225450 T	12-11-1998
		EP 0534801 A	31-03-1993
		JP 2613722 B	28-05-1997
		JP 6040767 A	15-02-1994
		US 5304521 A	19-04-1994
		US 5458981 A	17-10-1995
		US 5350721 A	27-09-1994
		US 5488019 A	30-01-1996
		US 5479140 A	26-12-1995
		US 5485132 A	16-01-1996
		US 5493262 A	20-02-1996
		US 5264403 A	23-11-1993
		US 5292694 A	08-03-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 01/01739

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C04B35/462 H01G4/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C04B H01G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 926 107 A (MURATA MANUFACTURING CO) 30. Juni 1999 (1999-06-30) Absätze '0001!-'0014!; Beispiele 89,90,103,104; Tabelle 6B	1-5
A	US 5 458 981 A (YANO SHINSUKE ET AL) 17. Oktober 1995 (1995-10-17) in der Anmeldung erwähnt Proben 5 und 50 Spalte 6, Zeile 22-43; Beispiele 1-3	1-5
A	EP 0 534 802 A (NGK INSULATORS LTD) 31. März 1993 (1993-03-31) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 7	1-5
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>3. August 2001</b>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <b>10/08/2001</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Raming, T</b>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01739

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0926107 A	30-06-1999	JP 11228222 A	24-08-1999
		US 6108192 A	22-08-2000
US 5458981 A	17-10-1995	JP 2613722 B	28-05-1997
		JP 6040767 A	15-02-1994
		DE 69212097 D	14-08-1996
		DE 69225450 D	18-06-1998
		DE 69225450 T	12-11-1998
		EP 0534801 A	31-03-1993
		EP 0534802 A	31-03-1993
		JP 2781501 B	30-07-1998
		JP 5319921 A	03-12-1993
		JP 2786977 B	13-08-1998
		JP 5319922 A	03-12-1993
		US 5304521 A	19-04-1994
		US 5350721 A	27-09-1994
		US 5488019 A	30-01-1996
		US 5479140 A	26-12-1995
		US 5485132 A	16-01-1996
		US 5493262 A	20-02-1996
		US 5264403 A	23-11-1993
		US 5292694 A	08-03-1994
EP 0534802 A	31-03-1993	JP 2781500 B	30-07-1998
		JP 5319920 A	03-12-1993
		JP 2781501 B	30-07-1998
		JP 5319921 A	03-12-1993
		JP 2786977 B	13-08-1998
		JP 5319922 A	03-12-1993
		DE 69212097 D	14-08-1996
		DE 69225450 D	18-06-1998
		DE 69225450 T	12-11-1998
		EP 0534801 A	31-03-1993
		JP 2613722 B	28-05-1997
		JP 6040767 A	15-02-1994
		US 5304521 A	19-04-1994
		US 5458981 A	17-10-1995
		US 5350721 A	27-09-1994
		US 5488019 A	30-01-1996
		US 5479140 A	26-12-1995
		US 5485132 A	16-01-1996
		US 5493262 A	20-02-1996
		US 5264403 A	23-11-1993
		US 5292694 A	08-03-1994